Über einige Derivate des Anthranils.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Schreiber

aus Eschwege.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1895.

Karlsruhe:
Macklot'sche Druckerei.
1895.

Über einige Derivate des Anthranils.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Schreiber

aus **Eschwege.**

Tag der mündlichen Prüfung: 6. März 1895.

Karlsruhe.

Macklot'sche Druckerei.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0114

Seiner lieben Braut

in treuer Liebe gewidmet

vom Verfasser.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Friedländer im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt worden.

Es ist mir Bedürfnis, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Herrn Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit hat zu Teil werden lassen.

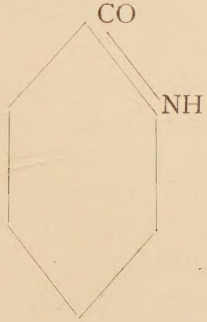
Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Einleitung.

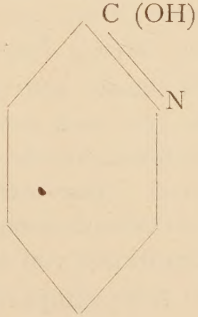
Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf Orthonitrobenzaldehyd erhielten Professor Dr. P. Friedländer und R. Henriques [1]), je nach der Wahl der Versuchsbedingungen, verschiedene Reduktionsprodukte, von welchen eine Verbindung $C_7 H_5 NO$ besonderes Interesse verdient. Dieselbe bildet sich vorwiegend bei der Einwirkung von Zinn und Eisessig und stellt ein leicht bewegliches, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl dar, welchem, wie die Bestimmung der Dampfdichte ergab, die Formel $C_7 H_5 NO$ zukommt.

Es gelang nachzuweisen, dass in dieser Verbindung ein inneres Anhydrid der Anthranilsäure vorlag, dessen Konstitution durch die Formeln:

I



II

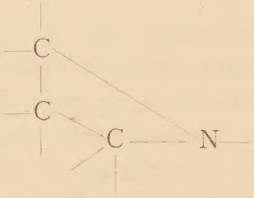


auszudrücken ist, von denen die erstere den Vorzug verdient. Durch Wasseraufnahme bei Einwirkung von

[1]) Ber. 15, 2105.

Alkalien geht die Verbindung äusserst leicht in Anthranilsäure, durch Einwirkung von Ammoniak in Anthranilsäureamid über.

Durch Säuren wird sie ebenfalls leicht angegriffen, sodass die Festigkeitsverhältnisse des viergliedrigen Ringes,



wie man es auch nach der Bayer'schen Spannungstheorie erwarten durfte, nur gering sind.

Die Bildung dieses eigentümlichen Anhydrids stand vereinzelt da, bis es Liebermann und H. Grüne [1]) gelang nachzuweisen, dass auch in dem Reduktionsprodukte der Nitroopiansäure $(CH_3O)_2 . C_6H . NO_2 . COH$, — welch' letztere nachgewiesenermassen ein Derivat des Orthonitrobenzaldehyds ist —, welches von dem Entdecker Prinz zuerst als Azoopiansäure aufgefasst worden war, ein Anthranilderivat vorlag.

Es musste nun von Interesse erscheinen, zu untersuchen, ob auch andere Substitutionsprodukte des Orthonitrobenzaldehyds sich in analog substituirte Anthranilderivate überführen liessen. Ich untersuchte deshalb auf Veranlassung von Professor Dr. P. Friedländer die Einwirkung von Reduktionsmitteln auf:

1) Nitromethylendioxybenzaldehyd (Nitropiperonal),

2) o-Nitro-m-methoxybenzaldehyd,

3) Nitrodichlorbenzaldehyd,

---

[1]) Ber. 19, 351 und 2299.

und es gelang mir nachzuweisen, dass in der That durch Reduktionsmittel, welche Nitrobenzaldehyd in Anthranil überführen, aus den genannten substituirten Nitrobenzaldehyden die inneren Anhydride der substituirten Anthranilsäuren entstehen.

Das Verhalten dieser Verbindungen wies, wie zu erwarten war, mannigfache Analogien mit der Muttersubstanz auf. Die Verbindungen sind sämtlich mit Wasserdampf flüchtig und besitzen einen charakteristischen, an Anthranil erinnernden Geruch. Sie geben, wie letzteres mit einem Molekül-Quecksilberchlorid charakteristische Doppelverbindungen, die vorteilhaft zu ihrer Isolirung benutzt werden können. Durch Natronlauge werden sie in die entsprechenden Anthranilsäuren unter Wasseraufnahme übergeführt. Abweichend vom Anthranil ist nur die in vielen Beziehungen grössere Beständigkeit. So wird z. B. Dichtoranthranil selbst von konzentrirten Säuren beim Erwärmen kaum angegriffen.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Darstellungsweisen der Derivate des Anthranils und der zugehörigen Anthranilsäuren über.

Experimenteller Teil.

Methylendioxyanthranil.

Zur Darstellung dieses Körpers bildete der Methylendioxybenzaldehyd — auch Piperonal genannt —, welcher im Handel unter dem Namen „Heliotropin" geht, weil er als künstliches Heliotropin in der Parfümerie benutzt wird, das Ausgangsmaterial.

Dieser Aldehyd wird durch Oxydation von Isosafrol $C_6H_3 . O_2CH_2 . CH = CH - CH_3$ mittelst chromsauren Kaliums dargestellt [1]).

Um nun aus dem Methylendioxybenzaldehyd zu dem Methylendioxyanthranil zu kommen, wurde, da ja letzteres ein Reduktionsprodukt der Nitroverbindung ist, das Piperonal nitrirt.

Zu diesem Zwecke [2]) wurde rauchende Salpetersäure vom spez. Gew. 1,485 aufgekocht, bis sie farblos war und dann unter 0^0 abgekühlt. Unter weiterer guter Kühlung wurde sodann das Piperonal allmählich eingetragen. Nachdem sich alles gelöst hatte, was man durch beständiges Umrühren beschleunigen kann, wurde die Lösung auf Eis gegossen. Es scheidet sich hierbei sofort das Nitropiperonal

$$CH_2 = O_2 . C_6H_2 . NO_2 . CHO$$

in feinen, gelblichen Nädelchen aus. Um es zu reinigen,

[1]) Ber. 23, 1159.

[2]) An. 159, 134.

wurde es aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Es zeigte den Schmelzpunkt 95°. Nach Fittig und Remsen [1]) soll es bei 95,5° schmelzen.

Das so erhaltene Nitropiperonal wurde, um es in das Methylendioxyanthranil überzuführen, in nicht zu viel heissem Eisessig gelöst und in diese Lösung granulirtes Zinn eingetragen. Es begann sofort eine heftige Reaktion, die Lösung schäumte stark auf, und die gelbe Farbe ging in eine dunkelrote über. Sollte die Reaktion zu heftig werden, mildert man dieselbe durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser. Nachdem das Schäumen aufgehört, wurde nochmals kurz aufgekocht und darauf die Lösung in kaltes Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein dicker, rotbrauner Niederschlag ab.

Als die geeigneteste Methode, das entstandene Anthranil von diesem Niederschlage zu trennen, erwies sich die Destillation mittelst Wasserdampfes, wenn auch dies Methylendioxyanthranil etwas schwerer destillirt, wie die beiden später beschriebenen Anthranile, da man namentlich durch Ausschütteln mit Äther und Verdampfen desselben zu keinem schön krystallisirenden Produkt gelangen kann. Es wurde also in die obige Lösung, ohne sie von dem Niederschlage zu filtriren, ein kräftiger Dampfstrom eingeblasen und so lange überdestillirt, bis das Destillat mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr gab. Hat man nicht zu viel Eisessig zur Reduktion angewandt, so erhält man, wenn man das zuerst aufgefangene Destillat gut abkühlt und tüchtig durchschüttelt, schon einen Teil des Methylendioxyanthranils als einen flockigen Niederschlag, der aus feinen, weissen, büschelförmig gruppirten Nädelchen besteht. Sie zeigen den Schmelzpunkt 110,5°. Der

[1]) An. 159, 134.

übrige Teil des Anthranils wird von der mit überdestillirenden Essigsäure in Lösung gehalten und kann auf zweierlei Art gewonnen werden.

Entweder trägt man in das Destillat und das von dem obigen Niederschlage abgesaugte Filtrat soviel Kochsalz ein, als sich zu lösen vermag, wobei sich gleichfalls das Anthranil als büschelförmig gruppirte, feine, weisse Nädelchen abschied, oder man benutzt die Eigenschaft des Methylendioxyanthranils mit Quecksilberchlorid eine Doppelverbindung zu geben und fällt Destillat und Filtrat mit einer konzentrirten Quecksilberchloridlösung. Diese Methode ist, wie ich weiter unten zeigen werde, die bequemste.

Das so erhaltene Quecksilberdoppelsalz besteht aus feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 238°, welche sich aus heissem Wasser leicht umkrystallisiren lassen, da sie in diesem leicht löslich, in kaltem dagegen fast unlöslich sind. Nur muss man bei dem Umkrystallisiren etwas Quecksilberchlorid zusetzen, da die Doppelverbindung in der Hitze leicht dissocirt. Die so erhaltene Krystallmasse wurde abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt.

Die Analyse ergab:

0,45925 gr angewandte Substanz lieferten 0,244 gr $HgS = 0{,}2103$ gr Hg.

Berechnet für:

$C_6H_2O_2 . CH_2 . COH . NH_2 . HgCl_2$

45,944% Hg.

$C_6H_2O_2 . CH_2 . CO . NH . HgCl_2$

46,162% Hg.

Gefunden: 45,73% Hg.

Hieraus ergibt sich, dass man nicht das Quecksilberdoppelsalz des Methylendioxyamidobenzaldehyds,

sondern das Quecksilberdoppelsalz des Methylendioxyanthranils vor sich hat.

Wurde aus dem Destillat das Anthranil durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnen, so bleibt in der Kochsalzlösung immer noch Anthranil gelöst. Um auch dieses zu gewinnen, schüttelt man die Lösung mit Äther aus, destillirt letzteren ab und fällt die zurückbleibende, stark nach Essigsäure riechende Lösung mit Quecksilberchloridlösung. Da man also auch bei dem Verfahren mittelst Aussalzen schliesslich doch noch mit Quecksilberchlorid fällen muss, um alles Anthranil zu gewinnen, ist es am einfachsten, man versetzt sofort das gesamte Destillat mit Quecksilberchlorid. Wie schon erwähnt, ist dieses Doppelsalz fast unlöslich in kaltem Wasser und man arbeitet daher fast ohne Verlust, der sich bei dem Aussalzen, Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren desselben nie ganz vermeiden lässt.

Um aus dem Quecksilberdoppelsalz nun das Methylendioxyanthranil frei zu machen, krystallisirt man zunächst um, löst in möglichst wenig kochendem Wasser und fällt kochend das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff. Nachdem man heiss filtrirt hat, scheidet sich beim Erkalten das Methylendioxyanthranil in weissen, filzigen Nädelchen aus, die abfiltrirt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge wurde mit Kochsalz versetzt, wobei sich wiederum weisse Nädelchen abschieden, die gleichfalls aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

Wie die weiter unten angeführten Analysen zeigen, hat man durch die Reduktion des Nitromethylendioxybenzaldehyds mit Eisessig und Zinn nicht einen Methylendioxyamidobenzaldehyd erhalten, sondern das Methylendioxyanthranil, dem die Formel:

zukommt und welches, wie das durch Aussalzen gewonnene Anthranil, den Schmelzpunkt 110,5° hat. Es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch.

Die Analysen ergaben:

1) 0,302 gr angewandte Substanz lieferten 22,6 ccm N bei 20° und 757 mm Barometerstand.

Berechnet für:

$C_6 H_2 O_2 . CH_2 . COH . NH_2$
8,48 % N;

$C_6 H_2 O_2 . CH_2 . CO . NH$
8,58 % N;

Gefunden 8,52 % N.

2) 0,31325 gr angewandte Substanz lieferten 0,1863 gr C und 0,00971 gr H.

Berechnet für:

$C_6 H_2 O_2 . CH_2 . NH_2 . COH$
58,2 % C und 4,2 % H;

$C_6 H_2 O_2 . CH_2 NH . CO$
58,8 % C und 3,06 % H.

Gefunden: 58,6 % C und 3,1 % H.

Methylendioxyanthranilsäure.

Es wurde nun der Versuch gemacht, aus dem Methylendioxyanthranil die entsprechende Amidosäure, also die Methylendioxanthranilsäure durch Anlagerung eines H_2O darzustellen. Wenn es auch gelungen ist, diesen Körper zu erhalten, so war doch die Reinigung durch Umkrystallisiren mit solchen Verlusten verknüpft, dass die schliesslich rein dargestellte Methylendioxyanthranilsäure nur noch ausreichte, eine Schmelzpunktbestimmung vorzunehmen.

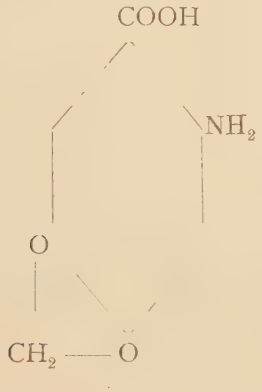
Auch durch Umwandlung in ihr Kupfersalz, das sehr schön krystallisirt erhalten wurde, war es nicht möglich, eine zu einer Analyse ausreichende Menge Amidosäure zu bekommen. Der dargestellte Körper ist aber durch das Kupfersalz, sowie den hohen Schmelzpunkt als eine Anthranilsäure genügend charakterisirt.

Zu ihrer Darstellung wurde das Methylendioxyanthranil mit verdünnter Natronlauge gekocht und tüchtig geschüttelt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Man kühlt sodann ab, setzt, um die Natronlauge abzustumpfen, Salzsäure zu, jedoch nur soviel, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt, und filtrirt ab. Gibt man jetzt vorsichtig soviel Salzsäure zu, dass die Lösung gerade neutral ist, so scheidet sich ein rötlich brauner Niederschlag aus, der bei dem geringsten Zusatz von überschüssiger Salzsäure wieder in Lösung geht. Dieser Niederschlag wird abfiltrirt und gewaschen. Er ist in Säuren und Alkalien ausserordentlich leicht löslich. Kaltes Wasser löst ihn nicht, heisses wenig. Kalter Alcohol löst ihn leicht, heisser sehr leicht; ebenso Äther. Behufs Reinigung wurde dieser Niederschlag in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, letzterer verdampft und der verbleibende Rückstand aus sehr verdünntem heissem Alcohol umkrystallisirt, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen.

Die gelblich braunen, feinen Prismen schmelzen bei 203° und haben den angenehmen, aromatischen Geruch des Methylendioxyanthranils vollständig verloren.

Löst man dieselben in Essigsäure und versetzt die Lösung mit Natriumacetat und Kupfersulfatlösung, so scheiden sich prächtige, blaugrüne, schillernde Krystallblättchen ab, die aus dem Kupfersalze der Methylendioxyanthranilsäure bestehen.

Der Methylendioxyanthranilsäure kommt folgende Formel zu:



m-Methoxyanthranil.

Das zur Darstellung dieses Anthranils benötigte Ausgangsmaterial — der m-Methoxybenzaldehyd — wurde nach der Vorschrift von Professor Dr. P. Friedländer und R. Henriques [1]) dargestellt.

Wenn man 1 Molecül Benzaldehyd in eine abgekühlte Lösung von etwas mehr als 1 Molecül Kaliumnitrat in konzentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht einträgt, dass die Temperatur während der Reaktion

[1]) Ber. 14, 2802 und 15, 2043.

30° niemals übersteigt, die Flüssigkeit in das zehnfache Volum Wasser giesst und das ausgeschiedene, nach einiger Zeit krystallinisch gewordene Nitroprodukt scharf abpresst, so gewinnt man aus 100 Gewichtsteilen Benzaldehyd mindestens 100 Gewichtsteile eines Pressrückstandes, welcher fast ausschliesslich aus m-Nitrobenzaldehyd besteht und alsbald auf m-Amidobenzaldehyd weiter verarbeitet werden kann. Es gelingt dies am leichtesten, wenn man die bei längerer Einwirkung von Zinn und Eisessig auf m-Nitrobenzaldehyd erhaltene Lösung mit Natronlauge übersättigt, die alkalische Flüssigkeit mit Äther ausschüttelt, den Rückstand des Ätherauszugs mit Salzsäure aufnimmt und die saure Lösung mit Natronlauge fällt. Man erhält den m-Amidobenzaldehyd so als gelbe, in Säuren leicht lösliche Substanz.

Behufs Umwandlung des m-Nitrobenzaldehyds in Metoxybenzaldehyd braucht man jedoch den bei der Einwirkung reduzirender Agentien auf die erstere Verbindung entstehenden m-Amidobenzaldehyd nicht zu isoliren, sondern man kann dabei alsbald in folgender Weise verfahren: Man übergiesst m-Nitrobenzaldehyd mit einer zur Reduktion der Nitrogruppe genau ausreichenden Menge einer Auflösung von 150 gr Zinnchlorür ($Sn Cl_2 + 2$ aq.) in 1 Liter konzentrirter Salzsäure und erwärmt das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf 40—50°. Der m-Nitrobenzaldehyd löst sich dabei mit weingelber Farbe auf, die später in eine rote übergeht.

Die Umwandlung derselben in m-Amidobenzaldehyd ist beendigt, sobald Zinnchlorür in der Lösung durch Quecksilberchlorid nicht mehr nachzuweisen ist. Bei dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich gewöhnlich geringe Mengen eines roten, zinnhaltigen, amorphen Niederschlages ab, welche man durch Filtriren entfernt.

Fügt man nun eine wässerige Lösung von Natriumnitrit zu der stark abgekühlten, filtrirten, salzsauren Lösung, bis in einer Probe derselben durch Jodzinkstärkelösung ein geringer Ueberschuss von salpetriger Säure nachzuweisen ist, und versetzt man dann mit einer weiteren Menge starker Salzsäure, so erstarrt die Lösung nach einiger Zeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Brei. Die durch Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser leicht zu isolirende Substanz bräunt sich beim Trocknen an der Luft schwach; sie ist eine nach der Formel

$$2\,[C_6H_4\,.\,COH\,.\,N{=}N\,.\,Cl]\,.\,Sn\,Cl_4$$

zusammengesetzte Doppelverbindung von Zinnchlorid mit dem Chlorid des Diazobenzaldehyds. Sie ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich bereits bei gelindem Erwärmen mit Wasser unter Entwickelung von Stickstoff und Bildung von Metoxybenzaldehyd. Wenn man die durch Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft von überschüssiger Salzsäure befreite Doppelverbindung durch wenig Wasser zersetzt, und die dabei erhaltene Lösung erkalten lässt, so krystallisirt der gebildete Metoxybenzaldehyd aus. Derselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Will man bei der Darstellung des Metoxybenzaldehyds die obige Doppelverbindung nich isoliren, so versetzt man die Zinnchlorid enthaltende salzsaure Lösung des m-Amidobenzaldehyds mit dem doppelten Volum Wasser, fügt Natriumnitrit in der beschriebenen Weise hinzu, erhitzt auf 60°, wobei eine lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt, und später zum Sieden, filtrirt die erkaltete Lösung von ausgeschiedenen harzigen Reaktionsprodukten ab und schüttelt mit Äther aus. Dieser nimmt neben Metoxybenzaldehyd reichliche Mengen

Zinnchlorid auf. Um letzteres zu entfernen, versetzt man die ätherische Lösung mit Wasser und siedet darauf den Äther ab. Aus der zurückbleibenden wässerigen Lösung wird das Zinn durch Ammoniak als Zinnsäurehydrat gefällt. Man saugt die Lösung von dem voluminösen Zinnniederschlage ab, säuert das Filtrat mit Schwefelsäure an und extrahirt den darin enthaltenen Metoxybenzaldehyd mit Äther. Dem Zinnsäureniederschlage sind weitere Mengen Metoxybenzaldehyd durch wiederholtes Auskochen mit Alcohol zu entziehen.

Zu seiner Charakterisirung dient namentlich sein Schmelzpunkt, der bei 104° liegt, die Eigenschaft mit saurem schwefligsaurem Natrium eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung zu geben und eine schwach violette Färbung, die durch Zusatz von Eisenchlorid zu der wässerigen Lösung des Metoxybenzaldehyds hervorgerufen wird.

Der so erhaltene Metoxybenzaldehyd wurde nun methylirt, indem man eine methylalcoholische Lösung von 50 gr Metoxybenzaldehyd mit einer konzentrirten wässerigen Lösung von 25 gr Kaliumhydrat und 75 gr Jodmethyl circa 4 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzte. Man verjagt dann unter Zusatz von Wasser den Methylalcohol und destillirt das sich ausscheidende Öl mit Wasserdampf ab. Das Destillat schüttelt man mit Äther aus, verdampft letzteren und fraktionirt das zurückbleibende Öl. Der Methylmetoxybenzaldehyd ist in Alcohol und Äther leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, besitzt einen angenehmen Geruch und bildet mit saurem schwefligsaurem Natrium eine sehr lösliche Doppelverbindung. Er siedet unzersetzt bei 230°.

Während sich bei der Nitrirung von Methylendioxybenzaldehyd nur ein Mono- und zwar das Ortho-Nitro-

produkt bildet, entsteht bei der Nitrirung des m-Methoxybenzaldehyds ein o-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd mit dem Schmelzpunkte 102° und ein m-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd. Bei zu langer Einwirkung der Salpetersäure auf den m-Methoxybenzaldehyd entstehen leicht Dinitro-m-Methoxybenzaldehyde. Die Nitrirung wurde nach den Angaben von F. Rieche [1]) ausgeführt.

Der m-Methoxybenzaldehyd wird in die fünffache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,46 bei 0° vorsichtig eingetragen, nachdem man die zur Anwendung kommende Salpetersäure durch Aufkochen von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs befreit hat. Es findet nicht alsbald eine Einwirkung statt und lässt man das Gemisch ruhig stehen, indem man fortwährend den Verlauf der Nitrirung an Proben beobachtet, welche man mit einem Glasstabe herausnimmt und mit Wasser auf einem Uhrglase verreibt. Sobald das sich ausscheidende Öltröpfchen beim Verreiben erstarrt, ist die Mononitrirung des m-Methoxybenzaldehyds erfolgt. Man gelangt in wenigen Minuten zu diesem Ziele, wenn man die Temperatur des Nitrirgemisches auf 5° steigen lässt. Wenn man die konzentrirte Salpetersäure nach dieser ersten Einwirkung auch nur wenig längere Zeit mit den gebildeten Mononitroderivaten des m-Methoxybenzaldehyds in Berührung lässt, so erhält man ausschliesslich die von Tiemann und Ludwig [2]) beschriebenen beiden Dinitro-m-Methoxybenzaldehyde. Es zeigte sich jedoch bei der Darstellung des Mononitroproduktes auf die eben beschriebene Art, dass man mit der Temperatur nicht so ängstlich unter 5° bleiben muss. Selbst, wenn man bis zu 10° heraufgeht, dauert es doch immerhin eine Stunde, bis bei 25 gr angewandtem m-Methoxyben-

[1]) Ber. 22, 2348.
[2]) Ber. 15, 2050.

zaldehyd die Nitrirung soweit fortgeschritten ist, dass bei der Probe das Öltröpfchen erstarrt. Auch war trotz der höheren Temperatur die Ausbeute an Mononitroprodukt eine gute. Man muss nur den gesamten m-Methoxybenzaldehyd, den man nitriren will, auf einmal in die möglichst tief unter 0° abgekühlte Salpetersäure eintragen.

Sobald nun die Probe ergibt, dass sich der m-Methoxybenzaldehyd verändert hat, giesst man das Nitrirungsgemisch auf Eis und rührt tüchtig um. Das sich ausscheidende, niedersinkende Öl erstarrt allmählich zu einer butterweichen, gelben Krystallmasse, die man durch Waschen mit Sodalösung und Wasser von der noch anhaftenden Salpetersäure befreit. Sodann schmilzt man die Masse zusammen, giesst das oben schwimmende Wasser ab und löst den alsbald wieder erstarrenden Krystallbrei in siedendem Benzol. Beim Erkalten scheiden sich aus diesem dicke, grosse, rhombische Prismen und Säulen ab, die bei 102° schmelzen. Dieselben bestehen aus reinem o-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd, während der gleichzeitig beim Nitriren entstandene m-Nitro-m-Methoxybenzaldehyd in dem kalten Benzol gelöst bleibt.

Die auf diese Weise erhaltenen Krystalle des o-Nitro-m-Methoxybenzaldehyds wurden nun ebenfalls der Reduktion mittelst Zinn und Eisessig unterworfen. Zu diesem Zwecke wurden sie in nicht zuviel Eisessig gelöst und granulirtes Zinn eingetragen. Die Reaktion verlief schon in der Kälte und musste sogar durch Kühlung gemässigt werden. Die gelbe Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich ein graubrauner Niederschlag ausschied. Sodann wurde auch hier ein kräftiger Dampfstrom eingeblasen und überdestillirt, bis das Destillat mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag mehr gab. Das Anthranil schied sich in diesem Destillat

durch Abkühlen nicht aus, sondern blieb in dem Wasser mit grüner Farbe gelöst. Sättigte man dies mit Kochsalz, so trübte es sich milchig, indem sich das m-Methoxyanthanil in Form feiner Öltröpfchen ausschied. Das Überdestilliren dieses Anthranils ging bedeutend schneller von statten, als dies bei dem Methylendioxyanthrani der Fall war.

Da sich nun das freie Anthranil durch Abkühlen oder Übersättigen des Destillats mit Kochsalz nicht darstellen liess, wurde das gesamte Destillat mit Queck silberchlorid gefällt. Die Quecksilberdoppelverbindung schied sich in weissen, büschelförmig gruppirten Nädelchen ab, die in heissem Wasser leicht, in kaltem fast unlöslich sind; sie wurde daher aus heissem Wasser unter Zusatz von Quecksilberchlorid, um Dissociation zu vermeiden, umkrystallisirt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Dies Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 185°. Beim Trocknen im Trockenschrank auf 100° sublimirte es in feinen, weissen, filzigen Nädelchen.

Die Analyse ergab:

0,392 gr Substanz lieferten 0,2173 gr HgS = 0,1873 gr Hg.

Berechnet für:

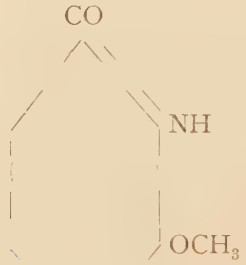
$C_6H_3 . CO . NH . OCH_3 . HgCl_2$. 47,6% Hg.

Gefunden: 47,7% Hg.

Die umkrystallisirte Quecksilberdoppelverbindung wurde darauf in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, und das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff kochend gefällt. Nachdem heiss filtrit war, schied sich beim Abkühlen des Filtrates, sowie Sättigen desselben mit Kochsalz, das m-Methoxyanthranil wieder in Form kleiner Öltropfen aus. Dasselbe wurde mit Äther auf-

genommen und blieb nach dem Verdampfen des letzteren gleichfalls als Öl zurück.

Auch die Zerlegung des Quecksilberdoppelsalzes durch Chlorkaliumlösung führte zu einem öligen, mit Wasserdämpfen flüchtigen m-Methoxyanthranil von angenehmem aromatischen Geruch, dem folgende Strukturformel zukommt:



Dichloranthranil.

Als Ausgangsmaterial für das Dichloranthranil diente der von der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel durch direktes Chloriren von Benzaldehyd dargestellte Dichlorbenzaldehyd.

Derselbe lässt sich leicht nitriren, da die Nitrogruppe nur in der Orthostellung zur CHO-Gruppe eintritt. 1 Gewichtstheil [1]) Dichlorbenzaldehyd wird unter Kühlen langsam mit circa dem 15fachen Gewichte Salpeterschwefelsäure versetzt — es wurden 2 Teile Schwefelsäure und 1 Teil Salpetersäure angewandt —; nach einigen Stunden ist die im übrigen klare Lösung von feinen, weissen Nädelchen vollständig durchsetzt. Man giesst dann auf Eis, wobei sich der Mononitrodichlor-

[1]) Ber. 17, 753.

benzaldehyd als gelbe, auch wieder butterweiche Krystallmasse absetzt. Durch Umkrystallisiren aus Alcohol erhält man das Nitroprodukt als perlmutterglänzende Blättchen oder Nädelchen, die bei 136° schmelzen. Neben diesen Krystallen bemerkt man auch durchsichtige Krystalle, die sich beim Trocknen trüben, wahrscheinlich in Folge Verlustes von Krystallalcohol, und dann ebenfalls den Schmelzpunkt 136° zeigen. Die Nitrogruppe befindet sich zu der CHO-Gruppe in der Orthostellung, denn die Verbindung liefert mit Aceton und Natronlauge Chlorindigo.

Dieser Mononitrodichlorbenzaldehyd wurde wiederum in wenig Eisessig heiss gelöst und granulirtes Zinn zugegeben. Die Reduktion begann, wie aus der eintretenden heftigen Reaktion ersichtlich war, sofort; nach Beendigung des Aufschäumens wurde nochmals aufgekocht und dann die hellgelbe Lösung in kaltes Wasser gegossen. Hierbei schied sich ein gelbgrauer Niederschlag aus.

Auch hier wurde das entstandene Anthranil von dem ausgeschiedenen Zinnniederschlage durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Während nun von den oben beschriebenen Anthranilen das m-Methoxyanthranil von der gleichzeitig überdestillirenden Essigsäure in Lösung gehalten wurde, das Methylendioxyanthranil sich nur teilweise fest ausschied, verdichtet sich das Dichtoranthranil schon im Kühlrohre, so dass man von Zeit zu Zeit, um ein Verstopfen des Kühlers zu vermeiden, das Kühlwasser abstellen muss. Gleichzeitig verschwindet die gelbe Farbe des Zinnniederschlages und geht nach kurzer Zeit in eine rein graue über. Das Dichloranthranil befindet sich als gelbe, feste Masse in der Vorlage und wird von dem Wasser abfiltrirt. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas, aber nicht viel,

leichter löslich in heissem Wasser. Von schwach verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure wurde es bei 70° nicht angegriffen, sondern verflüchtigte sich mit den dabei entwickelten Wasserdämpfen. Es löst sich in den heissen Säuren auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab, sodass man es, da es in Wasser sehr schwer löslich ist, aus diesen Säuren umkrystallisiren kann. Es bildet dann gelblich weisse Flocken. Sowohl direkt gewonnen, als umkrystallisirt, schmilzt es bei 96° bis 97°.

Mit Quecksilberchlorid gibt es kein Doppelsalz.

Die Analyse ergab:

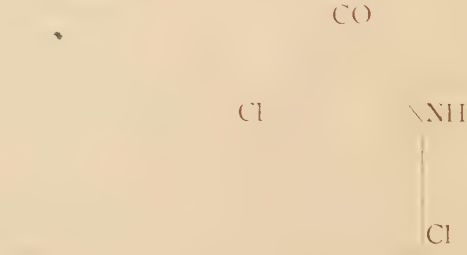
0,3358 gr Substanz lieferten
0,5275 gr AgCl = 0,128 gr Cl.

Berechnet für:

$C_6H_2 . COH . NH_2 . Cl_2$
37,36 % Cl,
$C_6H_2 . CO . NH . Cl_2$
37,76 % Cl.

Gefunden: 38,1 % Cl.

Mithin hat man aus dem Mononitrodichlorbenzaldehyd durch Reduktion mit Eisessig und Zinn das Dichloranthranil erhalten, dem folgende Strukturformel zukommt:



Dichloranthranilsäure.

Wie sich das Dichloranthranil viel leichter und glatter darstellen liess, als das Methylendioxyanthranil und das m-Methoxyanthranil, so war auch die Darstellung der Dichloranthranilsäure eine viel glattere und die Ausbeute eine bedeutend bessere als bei der Methylendioxyanthranilsäure.

Man nimmt das Kochen des Dichloranthranils mit verdünnter Natronlauge am besten in kleinen Portionen im Reagenzglase vor und schüttelt dabei tüchtig durch, damit das schon bei 97° schmelzende Dichloranthranil sich nicht an den Wänden des Gefässes festsetzen kann und so Einwirkung der Natronlauge entzogen bleibt.

Hat sich alles Anthranil gelöst — die Farbe der Lösung ist dunkelrot geworden — so kühlt man ab, setzt soviel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit noch eben alkalisch ist, filtrirt von ausgeschiedenen harzigen Produkten ab und säuert dann mit Salzsäure an. Die Dichloranthranilsäure fällt hierbei als ein hellbrauner, amorpher Niederschlag aus, der abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen wird. Derselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus letzterem als feine, weisse Nädelchen ab, die sich beim Stehen an der Luft etwas bräunen. Der Schmelzpunkt dieser Anthranilsäure liegt bei 152°. Sie hat den angenehmen, aromatischen Geruch des Dichloranthranils verloren.

Die Analyse ergab:

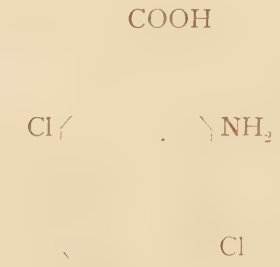
0,272 gr Substanz lieferten
16,6 ccm N bei 766 mm Barometerstand und 18°.

Berechnet für:

$C_6H_2 . NH_2 . Cl_2 . COOH$
6,8 % N.

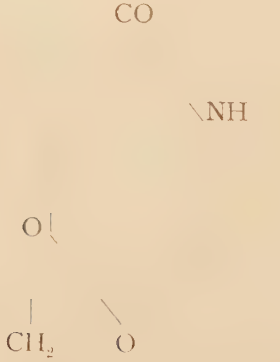
Gefunden: 7,1 % N.

Man erhält also beim Kochen des Dichloranthranils mit verdünnter Natronlauge unter Anlagerung eines H_2O die Dichloranthranilsäure, der folgende Strukturformel zukommt:



Übersicht der in dieser Arbeit neu beschriebenen Körper.

Methylendioxyanthranil:

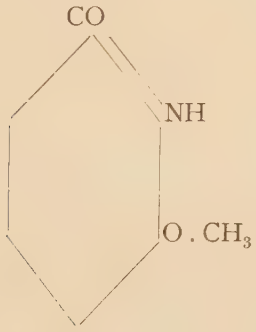


und dessen Quecksilberdoppelsalz.

Methylendioxyanthranilsäure:

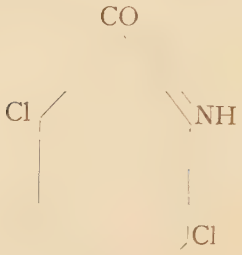
und deren Kupfersalz.

m-Methoxyanthranil:



und dessen Quecksilberdoppelsalz.

Dichloranthranil



und dessen Amidosäure, die

Dichloranthranilsäure:

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Schreiber, evangelisch-reformirt, wurde geboren am 24. März 1871 zu Eschwege a. d. Werra. Meine erste Schulbildung erhielt ich in der städtischen Bürgerschule zu Hersfeld, wo ich dann später das Gymnasium besuchte. Nachdem ich an demselben Herbst 1890 die Reifeprüfung abgelegt, widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität München und von Herbst 1891 ab an der technischen Hochschule zu Karlsruhe, wo ich in dem letzten Semester die vorliegende Arbeit ausführte.